

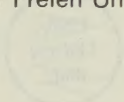
HOCHTEMPERATUR-KNIGHTSHIFT IN MOLYBDÄN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Demetre Ploumbidis
aus Griechenland
1976

HOCHTEMPERATUR-KNIGHTSHIFT IN MOLYBDÄN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Demetre Ploumbidis
aus Griechenland
1976



1. Referent: Prof. Dr. S. Wilking
2. Referent: Prof. Dr. H. Stenschke



Tag der Promotion: 8. Juli 1976

Druck: Zentrale Universitätsdruckerei, V a A 4

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung und Zusammenfassung	1
2	Theoretischer Teil	3
3	Experimenteller Teil	8
3.1	Hochtemperaturofen	8
3.2	Temperaturmessung	14
3.3	Hochfeld-NMR-Meßsonde und Feldmessung	17
3.4	Metallproben-Präparation	19
3.5	Detektor	23
4	Meßwerte und Auswertung	24
4.1	Meßwerte	24
4.2	Auswertung	31
5	Diskussion	35
	Literaturverzeichnis	39



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549024_0030

1. Einleitung und Zusammenfassung

Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der elektronischen Struktur der Übergangsmetalle liefern Meßdaten der magnetischen Suszeptibilität χ und der Knightshift K . Eine detailliertere Erfassung dieser Struktur wird dann durch eine Analyse von χ und K in ihren Bestandteilen erreicht. Messungen der Temperaturabhängigkeit von χ und K liefern zusätzliche Informationen, die zur Durchführung solcher Analysen ausgenutzt werden können. Das Molybdänmetall stellt hinsichtlich der Separation von χ und K in ihre Anteile einen günstigen Fall dar. Dieses wird dadurch bedingt, daß die Zustandsdichte an der Fermi-Energie ein Minimum besitzt, was einen kleinen Spin-Anteil der Gesamtsuszeptibilität (bzw. der Knightshift) erwarten läßt. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Knightshift erlauben, in Verbindung mit Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, Aussagen, die sich nicht nur auf die Beträge der einzelnen Anteile von χ und K beziehen, sondern auch auf deren Temperaturabhängigkeit.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein vom Prinzip her neues Hochtemperatur-Aggregat entwickelt und konstruiert worden. Es ist für die Durchführung von Untersuchungen in supraleitenden Solenoid-Magnet-Systemen konzipiert. Durch die Kombination dieses Gerätes mit einem supraleitenden Hochfeldmagneten (86 kG) wurde erstmals ein Hochfeld-Hochtemperatur-Spektrometer aufgebaut. Mit diesem Spektrometer wurden zum ersten Mal die Knightshift K und ihre Temperaturabhängigkeit $K(T)$ von Molybdän-Metall in einem Hochtemperaturbereich (300 K - 1200 K) gemessen. Außerdem wurde die magnetische Suszeptibilität χ und ihre Temperaturabhängigkeit $\chi(T)$ an derselben Probensubstanz gemessen. Die Messungen zeigen, daß Knightshift und Suszeptibilität im untersuchten Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur monoton steigen. Innerhalb der Meßgenauigkeit verhalten sich $K(T)$ und $\chi(T)$ linear. Diese Meßergebnisse erlauben in Verbindung mit anderen Meßdaten (elektronische spezifische Wärme, NMR-Relaxationsraten, optische Hyperfeinstruktur) die Durchführung einer Analyse von K und χ in ihren verschiedenen Anteilen (s-Spin-, d-Spin-, d-orbital-Anteil). Zur Interpretation des Temperaturverhaltens von K und χ wird ein neuer Ansatz eingeführt, wonach der orbital-Anteil und nicht, wie üblich, der d-Spin-Anteil dominierend temperaturabhängig ist. Theoretische Arbeiten und Computerberechnungen bezüglich der Suszeptibilität und ihrer Temperaturabhängigkeit ergeben zum Teil gute, zum Teil befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die hier aufgenommenen NMR-Signale der Molybdän-Isotope ^{95}Mo und ^{97}Mo haben trotz der hohen Temperatur ein sehr großes Signal-Rausch-Verhältnis (etwa 100). Damit wurde experimentell gezeigt, daß für Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen an Metallen der Einsatz hoher Magnetfelder sehr effektiv ist, insbesondere bei Isotopen mit geringer natürlicher Häufigkeit und geringer relativer NMR-Nachweisbarkeit.

2. Theoretischer Teil

Nach den ersten experimentellen Beobachtungen der NMR-Verschiebung in Metallen wurden die ersten Hypothesen und Interpretationen hinsichtlich ihres Ursprungs aufgestellt. Die NMR-Verschiebung (Knightshift K_s) wurde durch folgenden Ausdruck dargestellt.

$$K_s = \frac{\nu_m - \nu_r}{\nu_r} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{8\pi}{3} \chi_s \Omega \langle |\Psi_s(0)|^2 \rangle_{E_F}.$$

Dabei ist ν_m die Resonanzfrequenz eines Kernels im Metall, ν_r die Resonanzfrequenz des gleichen Kernels in der Referenzsubstanz, χ_s die paramagnetische Spin-Suszeptibilität der Leitungselektronen mit s-Charakter, Ω das Atomvolumen und $\langle |\Psi_s(0)|^2 \rangle_{E_F}$ ist der Mittelwert der Wahrscheinlichkeitsdichte am Kernort für s-Elektronen an der Fermi-Fläche. Normierungsvolumen für Ψ_s ist das Atomvolumen. Diese NMR-Verschiebung wird in Bezug auf eine nicht-magnetische, nicht-metallische Referenzverbindung des betreffenden Kernels bei der gleichen Feldstärke und der gleichen Temperatur gemessen.

Neuere Knightshift-Messungen, vor allem an Übergangsmetallen, haben zur Einführung zusätzlicher Beiträge veranlaßt. Die wichtigsten von diesen sind: der Orbital-Anteil K_{orb} und der Corepolarisations-Anteil K_d . Der allgemeine Ausdruck für die Knightshift K lautet:

$$K = \sum_i A_i \chi_i,$$

wobei i als Index die verschiedenen elektronischen Anteile unterscheidet, also s-Anteil, Orbital-Anteil, Corepolarisations-Anteil. A_i sind Faktoren, die zu den entsprechend zugeordneten Hyperfeinfeldern proportional sind.

Zur theoretischen Behandlung der Knightshift von Übergangsmetallen im Hochtemperaturbereich gibt es in der zugänglichen Literatur keine Arbeiten. Die paramagnetische Suszeptibilität χ_{para} und insbesondere ihre Temperaturabhängigkeit ist für das Verständnis der Knightshift und ihres Temperaturverhaltens bei den oben erwähnten Metallen von primärer Bedeutung. Das rührt daher, daß sowohl die Werte der paramagnetischen Suszeptibilität als auch ihre Temperaturänderungen bei diesen Metallen viel größer sind, als bei den einfachen Metallen.

Zur theoretischen Behandlung von χ_{para} werden die Arbeiten von Landau und Peierls [1] sowie von Kubo und Obata [2] herangezogen. Gegeben sei ein Me-

tall im äußeren homogenen Magnetfeld $\vec{B}_a$. Betrachtet wird der Hamilton-Operator H eines Elektrons mit der Ladung $-e$, der Masse m , dem Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und dem Spin $\vec{S}$ im Metall. Weiterhin sei V die elektrostatische Energie des Elektrons im Metall und $\vec{A}$ mit der Eichung

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B}_a \times \vec{r}) \quad (2.1)$$

das Vektorpotential, das mit dem Feld $\vec{B}_a$ verknüpft ist. Es gilt

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + V + a_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{e\hbar}{m} \vec{B}_a \cdot \vec{S} \quad (2.2)$$

oder

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla}_r \cdot e\vec{A} - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{e^2 A^2}{2m} + V + a_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{e\hbar}{m} \vec{B}_a \cdot \vec{S} \quad (2.3)$$

Unter Berücksichtigung der Eichung für $\vec{A}$ (2.1) folgt aus (2.3)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{e^2 A^2}{2m} + V + a_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{e\hbar}{m} \vec{B}_a \cdot \vec{S} ; \quad (2.4)$$

mit (2.1) erhält man

$$-\frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}_r = -\frac{i\hbar e}{2m} \vec{B}_a \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}_r) = \frac{\hbar e}{2m} \vec{B}_a \cdot \vec{L} \quad (2.5)$$

und damit aus (2.4)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2 A^2}{2m} + a_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S} + V + \frac{\hbar e}{2m} \vec{B}_a \cdot \vec{L} + \frac{\hbar e}{m} \vec{B}_a \cdot \vec{S} . \quad (2.6)$$

Dieser Operator wird in zwei Teiloperatoren aufgespalten

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.7)$$

mit

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2 A^2}{2m} + a_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S} + V \quad (2.8)$$

und

$$H_1 = \mu_B \vec{B}_a \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad \mu_B = \frac{\hbar e}{2m} . \quad (2.9)$$

Die magnetische Suszeptibilität χ wird für die folgende Betrachtung definiert durch

$$\chi = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial B_a^2} \right)_{B_a \rightarrow 0} , \quad (2.10)$$

wobei das chemische Potential ζ als konstant vorausgesetzt ist. F ist die freie Energie des betrachteten thermodynamischen Systems. Sie wird bei Anwendung der Fermi-Statistik gegeben [3] durch

$$F = N \zeta + \text{Sp } S(H) \quad (2.11)$$

mit

$$S(H) = -KT \ln [1 + \exp ((\zeta - H)/KT)] . \quad (2.12)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Elektronen im betrachteten Volumen und H der Hamilton-Operator (2.7). Für die Berechnung von χ hat man nach (2.10) und (2.11) die Spur des Operators $S(H) = S(H_0 + H_1)$ zu bestimmen. Nach Landau und Peierls [1] kann man die Spur von $S(H)$ nach Potenzen von H_1 entwickeln. Zu diesem Zweck wird ein Entwicklungsparameter λ eingeführt. Der Operator $S(H)$ wird formal als eine Reihe in Potenzen von H_1 geschrieben

$$S(H(\lambda)) = S(H_0 + \lambda H_1) = S(H_0) + \lambda O(H_1) + \lambda^2 O(H_1^2) + \dots \quad (2.12a)$$

Nach (2.12) gilt

$$S(H(\lambda)) = S(H_0 + \lambda H_1) = -KT \ln (1 + e^{(\zeta - H_0 - \lambda H_1)/KT}) . \quad (2.12b)$$

Zunächst wird die erste Ordnung in λ berechnet. Für die erste Ableitung von $S(H(\lambda))$ nach λ gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} S(H_0 + \lambda H_1) &= \frac{\partial}{\partial \lambda} [-KT \ln (1 + e^{(\zeta - H_0 - \lambda H_1)/KT})] \\ &= -KT \frac{1}{1 + e^{(\zeta - H_0 - \lambda H_1)/KT}} [e^{(\zeta - H_0 - \lambda H_1)/KT}] \left(-\frac{H_1}{KT}\right) \end{aligned} \quad (2.12c)$$

und damit für die erste Ordnung von $S(H)$ für $\lambda \rightarrow 0$

$$S(H) = S(H_0) + \frac{1}{e^{(H_0 - \zeta)/KT} + 1} H_1 . \quad (2.12d)$$

Für die Spur dieses Operators gilt

$$\text{Sp } S(H) = \text{Sp } S(H_0) + \text{Sp} \left[\frac{1}{e^{\frac{(H_0 - \zeta)/KT}{+1}} H_1} \right] ; \quad (2.12e)$$

mit $H_0|i\rangle = E_i|i\rangle$ erhält man

$$\begin{aligned} \text{Sp } S(H) &= \text{Sp } S(H_0) + \sum_i \frac{1}{e^{\frac{(E_i - \zeta)/KT}{+1}}} \langle i|H_1|i\rangle \\ &= \text{Sp } S(H_0) + \sum_i f(E_i) \langle i|H_1|i\rangle , \end{aligned} \quad (2.12f)$$

f ist die Fermi-Funktion. Führt man diese Entwicklung fort, so erhält man in zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} \text{Sp } S(H) &= \text{Sp } S(H_0) + \sum_i f(E_i) \langle i|H_1|i\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j} |\langle i|H_1|j\rangle|^2 . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Mit (2.13) folgt aus (2.11) die freie Energie bis zur zweiten Ordnung in H_1

$$\begin{aligned} F &= N\zeta + \text{Sp } S(H_0) + \sum_i f(E_i) \langle i|H_1|i\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j} |\langle i|H_1|j\rangle|^2 . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Nach Anwendung von (2.10) auf (2.14) erhält man folgende Ergebnisse: Der erste Summand in (2.14) ergibt Null, der zweite wird als der diamagnetische Teil der Suszeptibilität angesehen und ist von Landau und Peierls (ohne Spin-Bahn-Kopplung) in variiert Form berechnet worden [1]. Der dritte Summand, in den das Magnetfeld linear eingeht, ergibt Null. Der letzte Summand ergibt die paramagnetische Suszeptibilität. Dieser letzte Beitrag ist von zweiter Ordnung in $\vec{B}_a$; man kann dann in guter Näherung an Stelle der Eigenwerte E_i von H_0 die Eigenwerte bei $\vec{B}_a = 0$ (also nach (2.1) auch $\vec{A} = 0$) verwenden. Man erhält dann für die paramagnetische Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{para}} = \mu_B^2 \sum_{m=1} \sum_{m \neq 1} \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_{m,\vec{k}}) - f(E_{1,\vec{k}})}{E_{m,\vec{k}} - E_{1,\vec{k}}} \langle m, \vec{k} | \vec{L} + 2\vec{S} | 1, \vec{k} \rangle \langle 1, \vec{k} | \vec{L} + 2\vec{S} | m, \vec{k} \rangle \quad (2.15)$$

$m, 1$ Bandindizes, $\vec{k}$ Wellenzahlvektor. Nach (2.15) läßt sich die Suszeptibilität χ_{para} zerlegen in einen Orbital-Anteil, einen Spin-Anteil und einen gemischten Spin-Orbital-Anteil

$$\chi_{\text{para}} = \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{so}} \quad (2.16)$$

mit

$$\chi_{\text{orb}} = \mu_B^2 \sum_{m=1} \sum_{m \neq 1} \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_{m,\vec{k}}) - f(E_{1,\vec{k}})}{E_{m,\vec{k}} - E_{1,\vec{k}}} \langle m, \vec{k} | \vec{L} | 1, \vec{k} \rangle \langle 1, \vec{k} | \vec{L} | m, \vec{k} \rangle \quad (2.17)$$

$$\chi_{\text{spin}} = \mu_B^2 \sum_{m=1} \sum_{m \neq 1} \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_{m,\vec{k}}) - f(E_{1,\vec{k}})}{E_{m,\vec{k}} - E_{1,\vec{k}}} \langle m, \vec{k} | 2\vec{S} | 1, \vec{k} \rangle \langle 1, \vec{k} | 2\vec{S} | m, \vec{k} \rangle \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{so}} = \mu_B^2 \sum_{m=1} \sum_{m \neq 1} \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_{m,\vec{k}}) - f(E_{1,\vec{k}})}{E_{m,\vec{k}} - E_{1,\vec{k}}} [& \langle m, \vec{k} | \vec{L} | 1, \vec{k} \rangle \langle 1, \vec{k} | 2\vec{S} | m, \vec{k} \rangle \\ & + \langle m, \vec{k} | 2\vec{S} | 1, \vec{k} \rangle \langle 1, \vec{k} | \vec{L} | m, \vec{k} \rangle] . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Sind Bandstruktur und Zustandsfunktionen bekannt, so kann man mit Hilfe von (2.17), (2.18) und (2.19) die Anteile von χ_{para} berechnen. Mori [4] berechnete χ_{orb} , χ_{spin} und χ_{so} nach diesen Ausdrücken (Kubo und Obata [2]). Die Eigenwerte und die Eigenfunktionen für die Energiebänder von verschiedenen kubischen Übergangsmetallen wurden mit Hilfe von elektronischen Rechnern berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für Molybdän werden mit experimentellen Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit im Teil 5 verglichen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Hochtemperaturofen

Die physikalische Untersuchungsmethode und die Art des Experimentes haben bei der Konzeption, Entwicklung und Herstellung des Ofens eine Reihe von Nebenbedingungen vorgegeben, deren Erfüllung verschiedene schwierige technologische Probleme mit sich brachte. Hervorzuheben sind: hohes Magnetfeld, hohe Temperatur, hohes Vakuum, geringe Störfelder sowie geringer Temperaturgradient am Probenort und geringe thermische Beeinflussung des supraleitenden Magnetsystems.

Öfen, die für den heutigen Stand der Forschung auf dem eben genannten Gebiet in Frage kämen, sind im Handel nicht erhältlich.

Der Ofen (Abb. 1B, C) besteht aus mehreren leicht demontierbaren Teilen, von denen die wichtigsten das Heizelement (oberer Teil von Abb. 1C), der Ofensockel (unterer Teil von Abb. 1C) und der Ofenmantel (Abb. 1B) sind.

3.1.1 Heizelement

Das Heizelement besteht aus zwei coaxialen Metallkarbid-Hohlzylindern, deren Abstand etwa 1 mm beträgt. Das obere Ende der beiden Zylinder ist massiv leitend verbunden, während das untere in die Kontaktfassung der Stromleiter mündet. Die maximale Betriebstemperatur des Heizelementes beträgt 2200 K. Die geschätzte Lebensdauer des Elementes, bei einer Betriebstemperatur von 1200 K in einem Feld von 80 KG und sachgemäßer Behandlung (mäßige Aufheizgeschwindigkeit, gutes Vakuum oder reine Edelgasatmosphäre), dürfte 1000 Arbeitsstunden nicht unterschreiten. Die maximale Betriebstemperatur resultiert in erster Linie aus dem Reaktionsverhalten des Karbids mit dem Metall der Stromleiter an den Kontaktstellen. Die Temperaturbeständigkeit des Karbidmaterials läßt höhere Temperaturen zu. Form, Dimensionierung und Abschirmung des Heizelementes sind so gewählt, daß sowohl der Temperaturgradient über das Probenvolumen als auch die störenden Magnetfelder am Probenort, die durch den Heizstrom entstehen, vernachlässigbar klein gehalten werden. Die auf der Z-Achse (Zylinderachse) des Heizelements gemessene Temperaturverteilung gibt Abb. 2 wieder.

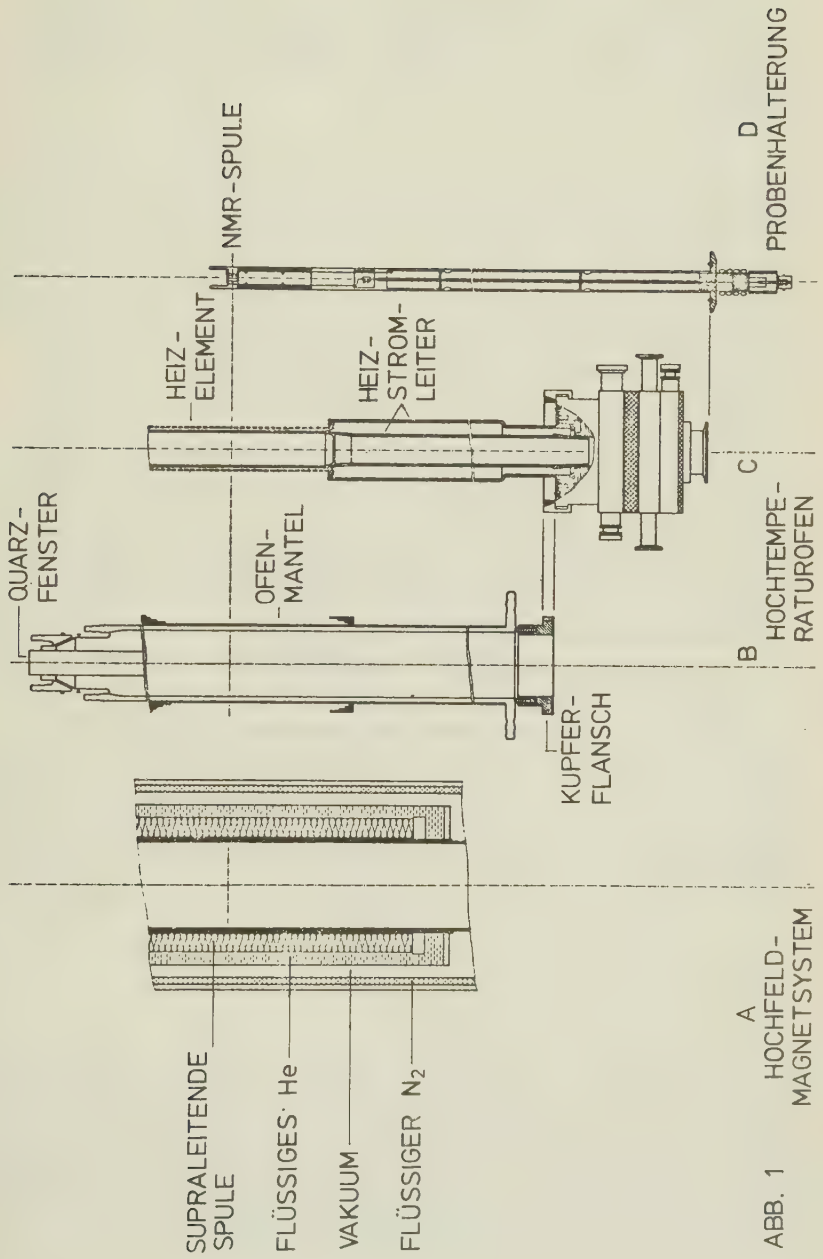


ABB. 1

Zur Abschätzung des Störfeldes B_g wird zuerst ein Hohlzylinder unendlicher Länge mit homogener und stationärer Stromverteilung betrachtet. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus den Maxwell-Gleichungen, daß innerhalb des Hohlzylinders $B_g = 0$ ist. Das gleiche gilt für zwei unendlich lange koaxiale Hohlzylinder.

Das Heizelement hat aber endliche Dimensionen. Seine Länge, je nach zweckmäßiger Wahl des Durchmessers, beträgt das 10-20fache des letzteren. Abb. 3 zeigt schematisch einen Schnitt durch das Heizelement längs seiner Zylinderachse; die Pfeile deuten die Richtung der Stromdichte an. Am oberen Rand des Heizelementes, an dem der Stromdichtevektor eine Wende um 180 Grad erfährt, entsteht eine Randbedingung, die die Ursache von Störfeldern am Probenort ist. Der Stromdichtevektor verteilt sich am Wendekreis radial. Zu jedem Teilvektor, der einem Punkt des Kreisringes zugeordnet ist, existiert auf der gegenüberliegenden Seite des Kreisringes ein Teilvektor mit gleichem Betrag, aber entgegengesetzter Richtung. Es ist ersichtlich, daß aufgrund dieser Symmetrie das Störfeld auf der Zylinderachse, damit auch im Mittelpunkt M der Probe, gleich Null ist. Befindet man sich aber außerhalb des Mittelpunktes, so ist das resultierende Feld nicht mehr Null. Um eine obere Grenze für das Störfeld zu bestimmen, berechnet man mit Hilfe des Biot-Savartschen Gesetzes den Feldwert am Punkt P (Abb. 3). Wenn man $|\Delta \vec{S}| = 1 \text{ mm}$, $|\vec{r} - \vec{r}'| = 150 \text{ mm}$, $I = 100 \text{ A}$ setzt, was den realen Werten entspricht und unter der Annahme, daß die Hälfte des Heizstromes, auf die Strecke $\Delta \vec{S}$ konzentriert ist, erhält man für die obere Grenze des Störfeldes $B_g = 4 \text{ mG}$. Dieser Wert wird wesentlich kleiner, wenn man die kompensierende Wirkung des Gegenfeldes berücksichtigt, das von der zu $\Delta \vec{S}$ zugeordneten Strecke $\Delta \vec{S}'$ herrührt. Er verringert sich weiter aufgrund der radialen Stromdichteverteilung. Die Inhomogenität des $\vec{B}_0$ -Feldes bei 80 KG auf einer Kugel von 10 mm Durchmesser beträgt etwa 800 mG. Dagegen ist das Störfeld völlig vernachlässigbar.

3.1.2 Ofensockel

Der Ofensockel (Abb. 1C, unterer Teil) besteht aus einer Kombination von drei verschiedenen Teilsystemen. Das erste System ist eine wasserkühlbare, vakuumdichte Starkstromdurchführung, die aus zwei gegeneinander und gegen das Restgehäuse elektrisch isolierten, eisenfreien Kupferscheiben zusammengesetzt ist. Die maximale Stromstärke, die die Durchführung verträgt, liegt bei 800 A.

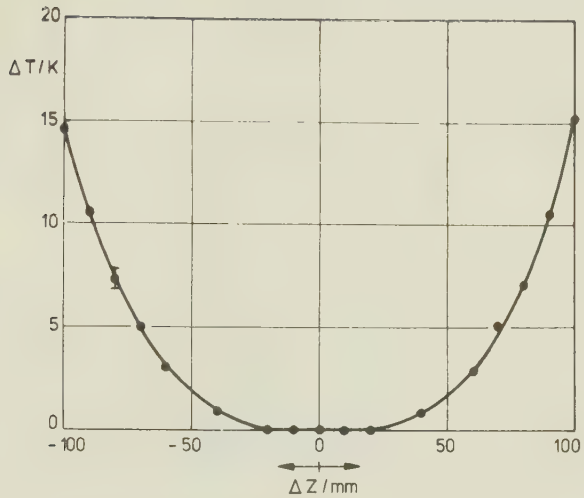


ABB. 2 TEMPERATURGRADIENT IM HEIZELEMENT
IN Z-RICHTUNG

ΔZ ABSTAND VOM MITTELPUNKT $M(X,Y,Z=0)$ DES
HEIZELEMENTES AUF DER Z-ACHSE

$\Delta T = T(Z=0) - T(Z)$, $T(Z=0) = 1150 \text{ K}$

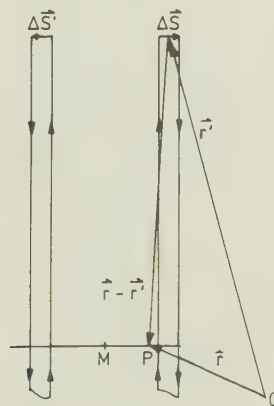


ABB. 3 SCHNITT DURCH DAS HEIZELEMENT LÄNGS
SEINER ZYLINDERACHSE

Das zweite System betrifft das Vakuum bzw. die Edelgasatmosphäre des Ofens. Zwei Flansche (NW 10) sind an der Seite des zylindrisch geformten Sockels angebracht. Sie werden für das Evakuieren des Ofens bzw. für den Aufbau einer Schutzatmosphäre benutzt. Am oberen Ende des Sockels befindet sich eine Überwurfmutter aus eisenfreiem Messing, die eine demontierbare, vakuumdichte Verbindung zum Ofenmantel ermöglicht. Das untere Ende des Sockels mündet in einen Flansch (NW 32), der das schnelle Wechseln der Probenhalterung erlaubt. Der niedrigste Druck, der mit diesem System im Ofen erreicht wurde, beträgt 10^{-6} Torr.

Das dritte System ist ein doppelwandiger, wasserkühlbarer Kupferschacht, der in der Mitte des zylindrischen Sockels angeordnet ist. Am oberen Ende des Schachtes sind zwei gegeneinander elektrisch isolierte, konische Kupferfasungen angebracht, mit deren Hilfe der elektrische Kontakt zu den zylindrischen Heizstromleitern sowie deren Befestigung erreicht wird. Das obere Ende der Heizstromleiter ist konisch ausgeführt und ermöglicht mit Hilfe einer ebenfalls konischen Metallmutter das leichte Austauschen des Heizelementes.

3.1.3 Ofenmantel

Ein doppelwandiger Quarzglaszylinder mit einem Außendurchmesser von 65 mm und einer Höhe von 700 mm bildet den Vakuummantel des Ofens (Abb. 1B).

Der Mantel wird von einer Kühlflüssigkeit durchströmt, die die von dem Heizelement abgestrahlte Energie abführt. Am unteren Ende des Glasmantels ist ein Kupferflansch angekittet, mit dessen Hilfe, wie oben erwähnt, die Verbindung des Mantels mit dem Ofensockel hergestellt wird. Das obere Ende des Mantels mündet in die Quarzhalterung eines optischen Fensters, durch das die Temperaturmessung der Probe mit Hilfe eines Pyrometers vorgenommen wird. Die wasserkühlbare Quarzhalterung ist in Form eines Schlifffes konstruiert, so daß sie sich leicht vom Ofenmantel entfernen läßt. Hiermit werden eine Reihe von Schwierigkeiten umgangen, die mit dem von Zeit zu Zeit notwendigen Reinigen des optischen Fensters verbunden sind. Der Ofenmantel ist von außen mit einer vielschichtigen "superisolierenden" Folie umwickelt, wodurch Strahlungsenergie, die die Kühlflüssigkeitsschicht durchdringt, in das Innere des Ofens reflektiert wird. Die Effektivität dieser Maßnahmen zeigt sich darin, daß bei einer Änderung der Betriebstemperatur des Ofens von 300 K auf 1900 K im Magnetfeld der supraleitenden Spule, die Verdampfungsrate des Heliums im Kryostaten sich nicht meßbar ändert.

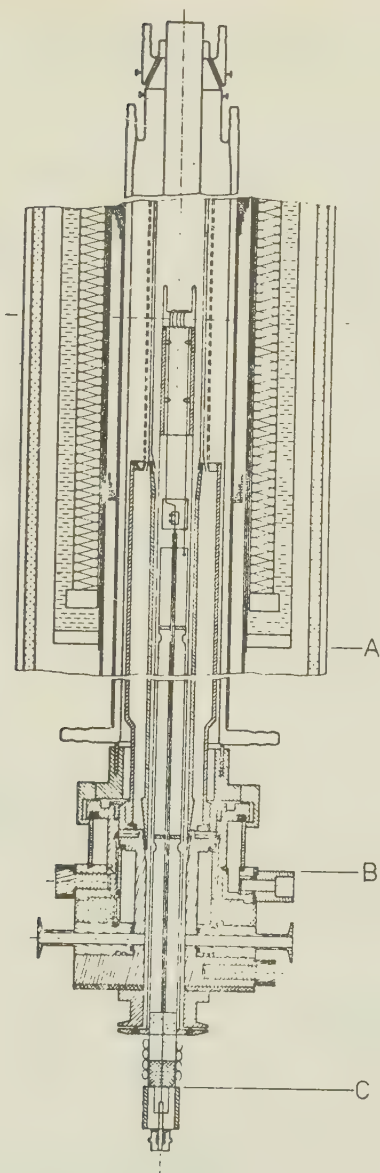


ABB. 4 A MAGNETSYSTEM, B HOCHTEMPERATUROFEN,
 C NMR-PROBENHALTERUNG

Auf der "superisolierenden" Folie sind zwei Spulen aus eisenfreiem Kupferdraht gewickelt, die der Feldmodulation bzw. dem externen Feldsweep dienen.

Eine Gesamtansicht des Ofens in einsatzfähigem Zustand, einschließlich der Probenhalterung, gibt Abb. 4.

3.2 Temperaturmessung

Die Verwendung eines geeigneten Thermoelementes bzw. Thermowiderstandes erlaubt in vielen Fällen eine genaue und nicht aufwendige Temperaturbestimmung der Probe im Ofen. Liegen aber schwierige experimentelle Bedingungen vor, z.B. bei NMR-Messungen bei hohen Temperaturen und kleinen Signalrauschverhältnissen, so bringt die Benutzung eines Thermoelementes oder Thermowiderstandes, also eines Thermofühlers, mehr Nachteile als Vorteile. Als metallischer Körper führt er die verschiedenen Störfelder an die Probe heran. Außerdem beeinflusst der Thermofühler selbst wie auch seine Halterung - meist ein keramisches Rohr - negativ die Temperaturverteilung am Probenort. Um solche Störungen zu vermeiden, wurde zur berührungslosen Temperaturbestimmung der Probe eine optisch, pyrometrisch arbeitende Anordnung aufgebaut. Ein Blockdiagramm zeigt Abb. 5.

Das Kernstück dieser Anordnung ist der Meßkopf eines Teilstrahlungs-pyrometers der Firma Pyro-Werke-Hannover. Die von einer genau begrenzten Meßfläche ausgehende Strahlung wird durch das Objektiv des Meßkopfes aufgenommen, moduliert und einer Meßzelle zugeführt. Die der Temperatur der Meßprobe entsprechende Spannung gelangt vom Meßkopf zu einem Verstärker, wo sie nach Umformung dem in Grad Celsius geeichten Anzeigeinstrument sowie einem Ausgang für weitere Registrierungszwecke zugeführt wird.

Eine Linearisierungseinheit erlaubt die Bildung einer linearen Beziehung zwischen gemessener Temperatur und Ausgangsstrom von 0 bis 20 mA, die für die EDV-Anlage benutzt werden kann. Das Teilstrahlungs-pyrometer wird durch eine besonders kurze Ansprechzeit von 30 ms sowie eine weitgehende Unabhängigkeit des ermittelten Temperaturwertes vom Meßabstand gekennzeichnet.

Die Eichung des Instrumentes bezieht sich auf den schwarzen Körper, läßt sich aber an ein Meßobjekt mit einem Emissionsvermögen kleiner als 1 empirisch anpassen. Als Standard für diesen Umeichprozeß dient ein geeichtes Thermoelement. Der Meßbereich des Pyrometers liegt zwischen 623 K und 2873 K

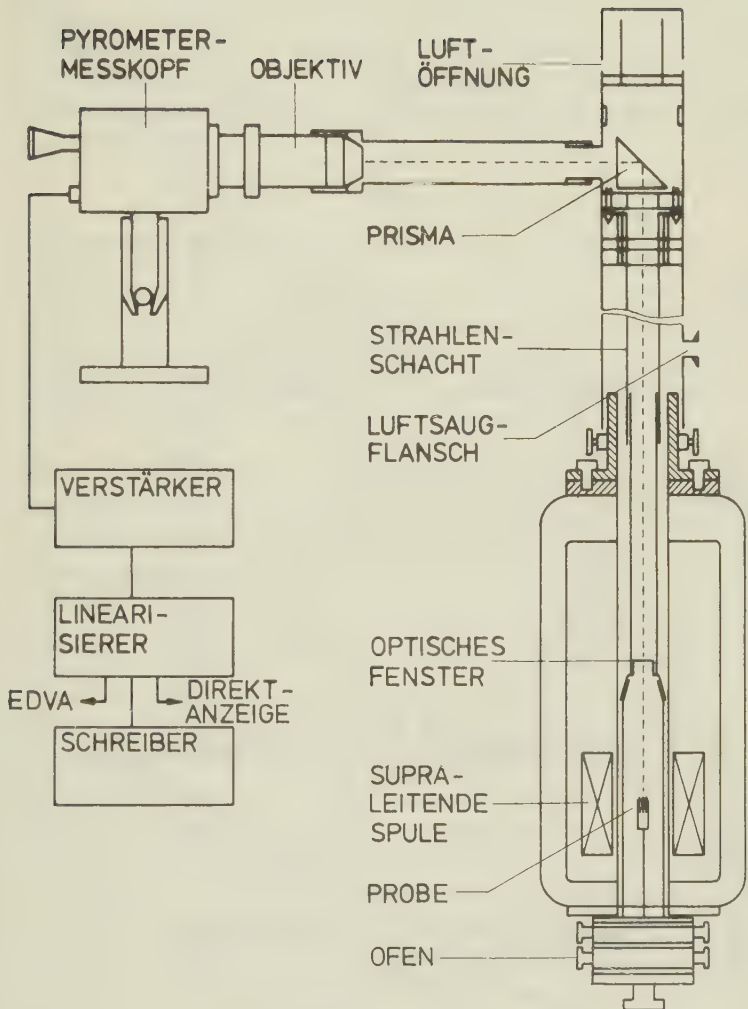


ABB. 5 ANORDNUNG ZUR PYROMETRISCHEN BESTIMMUNG DER PROBENTEMPERATUR

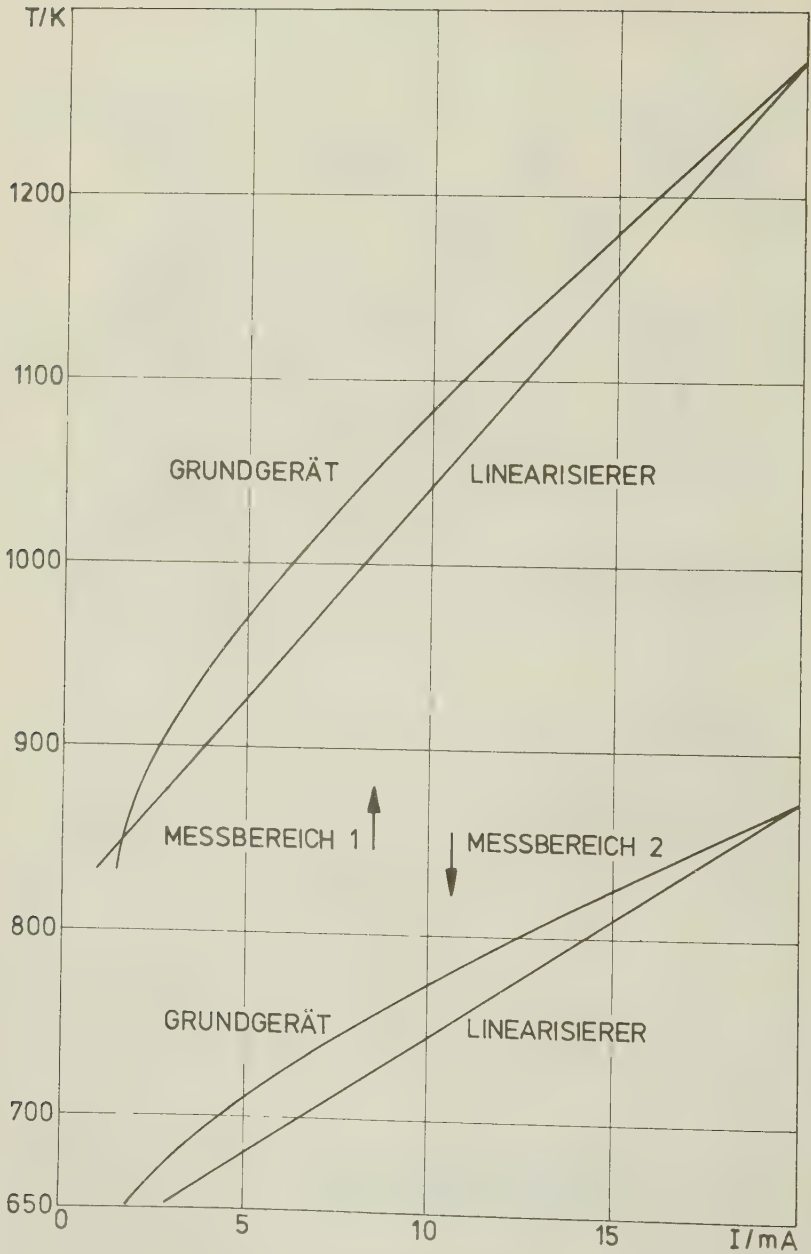


ABB. 6 EICHKURVE DES PYROMETERS

und ist in 4 Teilbereiche aufgeteilt. Seine Einstellgenauigkeit beträgt $\pm 1,5$ K bei 1300 K und ± 5 K bei 2300 K laut Angaben des Herstellers. Abb. 6 zeigt eine Eichkurve des Pyrometers im Bereich zwischen 650 K und 1300 K. Als Eichnormal bei der Umeichung des Pyrometers auf die neuen experimentellen Bedingungen diente ein PtRh-EL 18 Thermoelement. Bei diesem Eichprozeß wurde das Vorsatzprisma für rechtwinklige Umlenkung des Strahls und das optische Fenster des Ofens mit berücksichtigt. Der relative Fehler der Meßwerte beträgt $\pm 0,1$ %.

3.3 Hochfeld-NMR-Meßsonde und Feldmessung

Zur Durchführung von genauen Magnetfeldmessungen, die für eine quantitative Auswertung eines NMR-Experimentes unerlässlich sind, ist eine Hochfeld-NMR-Sonde hergestellt worden (siehe Abb. 7). Die NMR ist für die Bestimmung von Kurzzeit- sowie Langzeitfeldänderungen gleichermaßen geeignet.

Der Bau der Sonde bereitete, von technologischer Seite her gesehen, einige Schwierigkeiten, die durch das hohe Magnetfeld und die hohe Resonanzfrequenz bedingt waren. Die Magnetisierung der Baustoffe im Hochfeld fälscht den Meßwert des Feldes am Probenort. Um diese Störung vernachlässigbar klein zu halten, müssen Stoffe verwendet werden, deren Reinheit mindestens 99,99% beträgt und die von stark magnetisierbaren Substanzen weitgehend frei sind.

Wählt man als Probensubstanz für die NMR-Sonde D_2O , wofür mehrere Gründe sprechen, so muß man für Feldmessungen zwischen 10 KG und 100 KG im Frequenzgebiet von etwa 6,5 MHz bis 65 MHz arbeiten. Das Experimentieren im Frequenzbereich über 45 MHz ist im allgemeinen mit Schwierigkeiten verbunden. Eine zusätzliche Schwierigkeit wird beim vorliegenden Experiment dadurch bedingt, daß die Feldmessung am Ort der Probe, also innerhalb des Hochtemperaturofens (zumindest im kalten Zustand) durchgeführt werden muß. Die hierdurch vorgegebene Entfernung zwischen NMR-Einstrahlungspule und Hochfrequenzoszillator beträgt etwa 60 cm. Diese verhältnismäßig große Entfernung bringt eine störende Induktivität wie auch Kapazität mit sich. Ein anderes Problem, das durch Modulationseinstreuung und andere Störfelder entstand, wurde durch die Verwendung von zwei koaxialen weitgehend eisenfreien Kupferrohren als Modulationsstromleiter gelöst.

Die Einstrahlungspule der D_2O -Sonde (Abb. 7) befindet sich vollständig innerhalb der flüssigen Probensubstanz. Das hat den Vorteil, daß der Füllfaktor

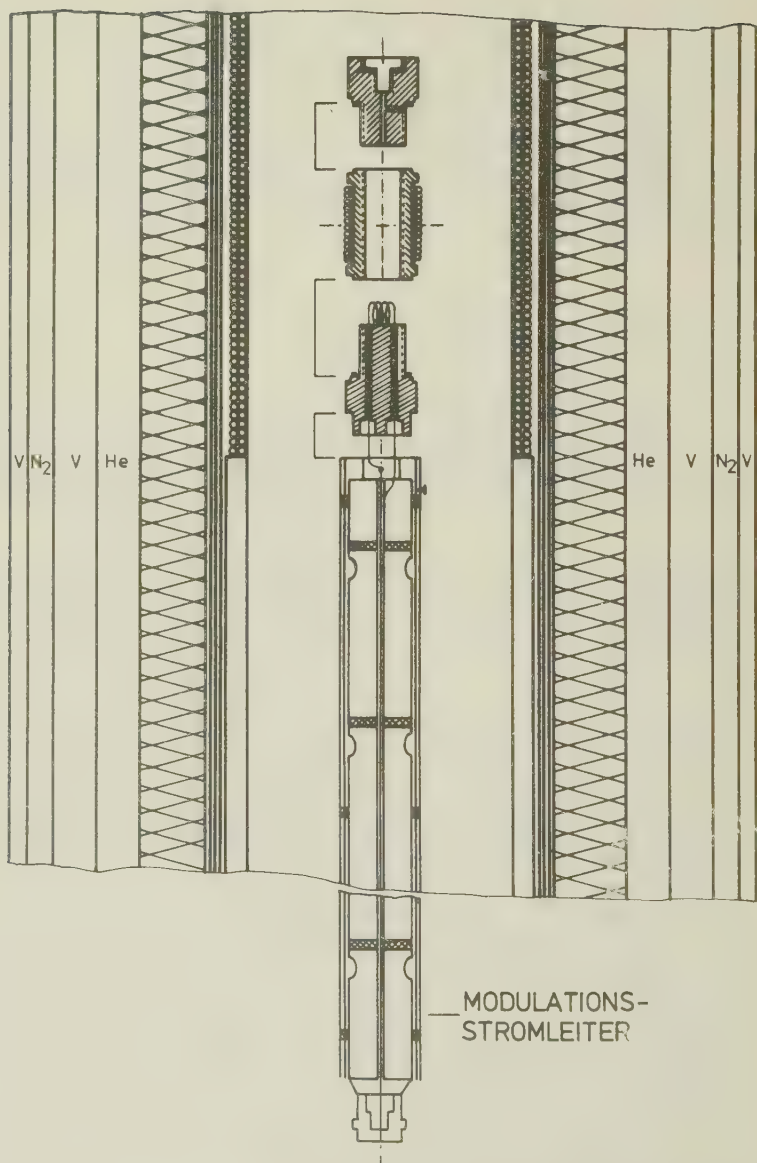


ABB. 7 HOCHFELD-MESSSONDE

maximal ist. Allerdings ergibt sich der Nachteil, daß durch den basischen oder sauren Charakter der Probenflüssigkeit, der aus der Auflösung von Metallsalzen zur Beeinflussung des Relaxationsverhaltens der Probe herrührt, der Spulendraht im Laufe der Zeit angegriffen wird.

Ein sehr wichtiger Punkt bei der Präparation der Feldmeßprobe ist die Wahl der Substanz, die die paramagnetischen Ionen liefert, welche hauptsächlich die Relaxationszeit T_2 des Spinsystems verkürzen und damit die Signalaufnahme erleichtern bzw. ermöglichen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen bezüglich des Relaxationsprozesses wurden verschiedene Substanzen ausgesucht und getestet. Die VO^{++} -Ionen der $VOSO_4$ -Verbindung haben sich im vorliegenden Experiment verglichen mit denen von $CoSO_4$ und $CuSO_4$ als die effektiveren erwiesen. Das $VOSO_4$ -Salz wurde von den üblicherweise angelagerten H_2O -Molekülen befreit.

Die Meßanordnung zur Bestimmung des Hochfeldes mit der D_2O -Meßsonde zeigt Abb. 8, die hiermit aufgenommenen NMR-Signale zeigt Abb. 9, das Signalrauschverhältnis beträgt etwa 100 und ist damit mindestens 10 Mal größer als beim oszillographischen Nachweis.

Mit dieser Meßsonde ist sowohl die Homogenität als auch der Zerfall des Magnetfeldes gemessen worden. Der absolute Fehler des Feldmeßwertes beträgt ± 7 mG. Die Ortsabhängigkeit des Feldes wurde in allen drei Richtungen eines rechtwinkligen Koordinatensystems ausgemessen und danach das Gebiet der maximalen Homogenität bestimmt. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen entsprechend diese Abhängigkeit. Die Zeitabhängigkeit des Hochfeldes im persistent mode bei 76 KG zeigt Abb. 12 (in der Zeitskala bedeutet $t = 0$ den Zeitpunkt unmittelbar nach dem Kurzschließen der Spule). Nach etwa 80 Stunden ist der Feldzerfall kleiner als 10^{-7} /h. Dieses Resultat wurde im Laufe der Zeit nach wiederholten Langzeitmessungen bestätigt.

3.4 Metallproben-Präparation

Die Proben bestehen aus Mo-Pulver mit einem Reinheitsgrad von 99,95 % und einer Korngröße von durchschnittlich $3 \mu m$. Diese relativ geringe Korngröße wurde durch Zermahlen von größerem Pulver und anschließender Siebung erreicht. Der Grund dafür war das Bestreben, die Skintiefe des rf-Feldes mindestens um den Faktor 5 größer als den Metallkorndurchmesser zu halten.

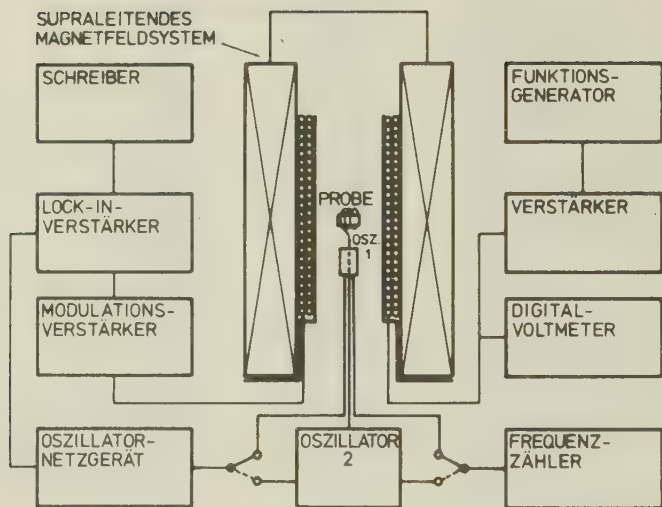


ABB. 8 BLOCKSCHALTBILD DER NMR-APPARATUR ZUR FELDMESSUNG



ABB. 9 D_2O -NMR-SIGNALE BEI 80 kG

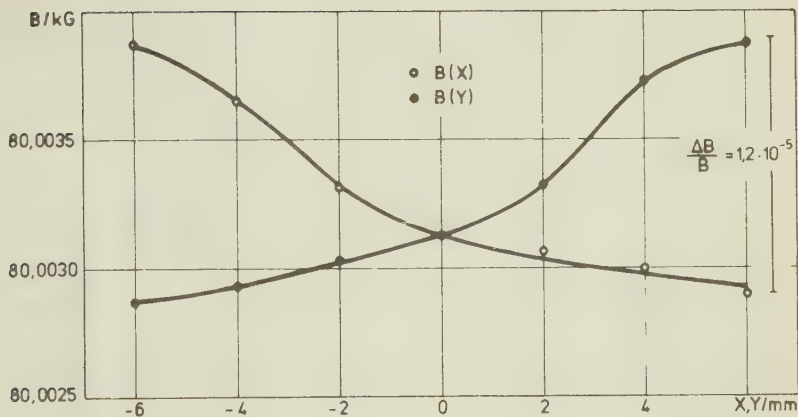


ABB. 10 FELDVERTEILUNG AUF DER X- BZW. Y-ACHSE

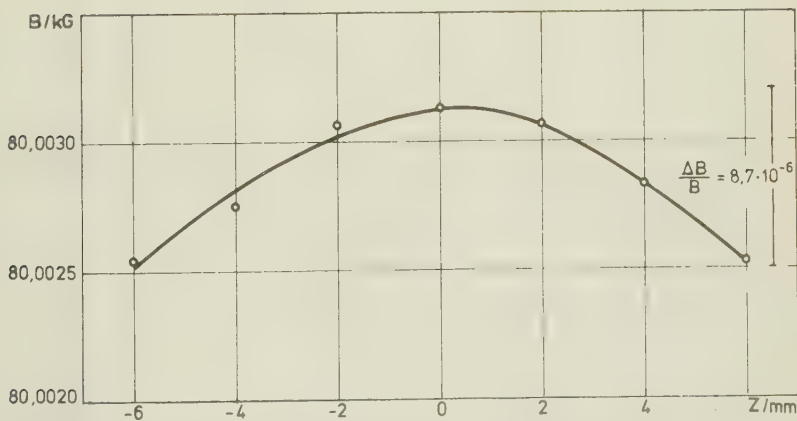


ABB. 11 FELDVERTEILUNG AUF DER Z-ACHSE

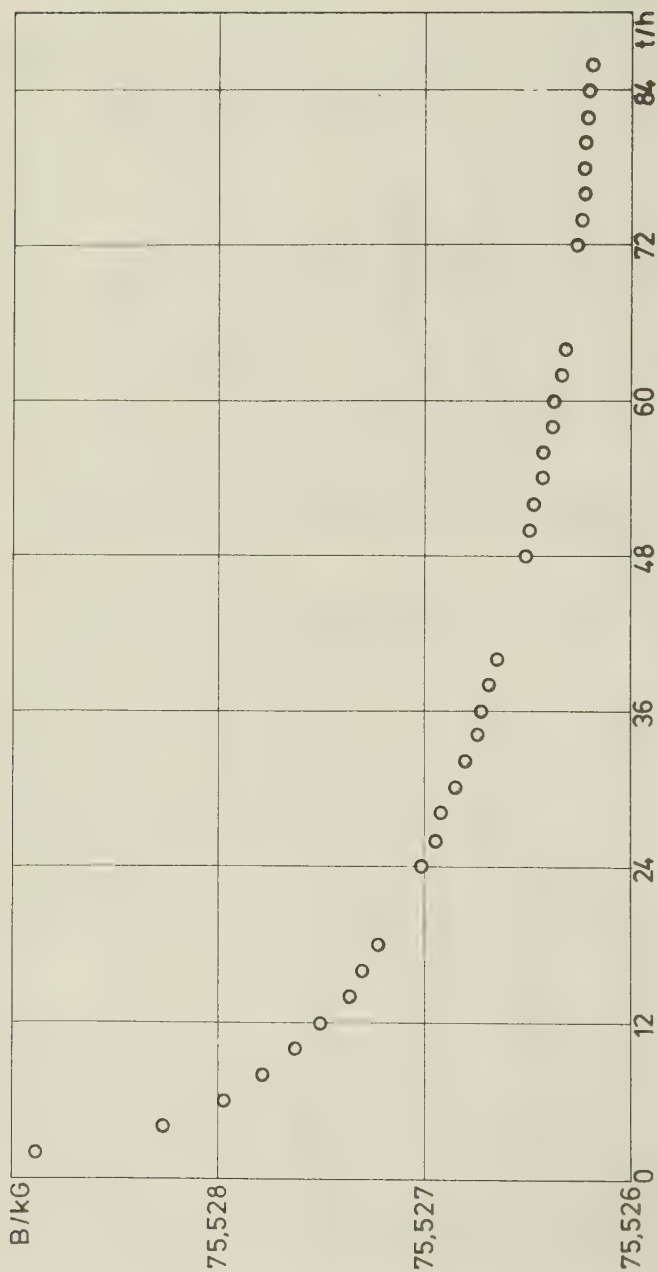


ABB. 12 ZEITABHÄNGIGKEIT DES MAGNETFELDES IN PERSISTENT MODE

Zu dieser Abschätzung führen NMR-Messungen an verschiedenen Metallen wie Al, Cu, Mo, in Pulverform. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das Verhältnis der Dispersionskoeffizienten zum Absorptionskoeffizienten kleiner als 0,1 wird, wenn das Verhältnis von Korndurchmesser zur Skintiefe etwa 0,2 beträgt. Die ^{95}Mo -NMR-Frequenz in Molybdän-Metall bei 80 KG und 300 K beträgt etwa 22 MHz. Die Skintiefe im Mo-Metall bei dieser Frequenz ist etwa 23 μm bei 300 K und 46 μm bei 1200 K, damit wird die oben erwähnte Forderung gut erfüllt. Die symmetrischen NMR-Absorptionssignale und zum Teil das sehr große Signalrauschverhältnis sind Resultate dieser Maßnahmen.

Um die adsorbierten oder absorbierten geringen Mengen von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff von dem Probenmetall zu entfernen und vor allem das Befreien der Mikrokristalle von den inneren Spannungen zu erreichen, wird das Mo-Pulver bis 1500 K bei einem Druck von 10^{-5} Torr 3 Stunden lang getempert. Bei den hohen Temperaturen war das Tempern nicht allzu lange ausgedehnt, um das Sintern der Probe zu vermeiden. Nach dem Erkalten wird das Metall in einer für das vorliegende NMR-Experiment geeignet geformten Kapselform (Abb. 1D oberer Teil) bei einem Druck von 10^{-6} Torr abgeschmolzen. Die rf-Einstrahlungsspule wird auf die dünnwandige Quarzglaskapsel gewickelt und mit Hochtemperaturkitt eingebettet, um Vibrationen während der Messung zu vermeiden.

3.5 Detektor

Bei einer Magnetfeldstärke von 80 kG liegen die NMR-Frequenzen für die meisten Metalle zwischen 1 MHz und 100 MHz. Hiermit ist der Rahmen für die Detektorsysteme gegeben. Unter Berücksichtigung der speziellen experimentellen Bedingungen und insbesondere der hohen Temperaturen werden selbstschwingende Detektoren bevorzugt. Der wichtigste Grund dafür ist, daß bei Temperaturänderungen Abstimmarbeiten entfallen, was bei Brückendetektoren nicht der Fall ist.

Die NMR-Frequenzen der Mo-Isotope (^{95}Mo und ^{97}Mo) liegen bei 80 kG zwischen 22 und 23 MHz. In diesem Frequenzbereich kann man ohne große Schwierigkeiten mit einem einfachen Autodyndetektor arbeiten, der auf der Grundidee einer Parallelschaltung eines aktiven Zweipols fallender Charakteristik mit einem Parallelschwingkreis basiert. Über die Realisierung bzw. spätere Entwicklung und Anwendung dieses Detektortyps in der NMR gibt es eine Reihe von Arbeiten,

z. B. [5], [6], [7].

Der hier verwendete Detektor, maximale Frequenz etwa 40 MHz, ist eine ergänzte Schaltung eines veränderten und entwickelten Pound-Knight-Detektors [8], [9]. Besondere Bedeutung für das vorliegende Experiment hat die Auswahl der Varactor-Dioden zum Erreichen eines großen Frequenzhubs beim Frequenzsweep und der HF-Trennverstärker, der rückkoppelnde Störungen von Zähler und Synchronizer-System verhindert. Bei Temperaturen über 900 K müssen Kathodenpotential und feed-back überwacht und je nach Bedarf verändert und angepaßt werden. Die NMR-Signale von Molybdän in Molybdänmetall, die mit diesem Detektor aufgenommen wurden, zeigt Abb. 14.

Um auch im Frequenzbereich über 40 MHz NMR-Experimente durchführen zu können, wurde ein Hochfrequenzdetektor entwickelt, dessen Oszillator innerhalb des Ofens (außerhalb des Hochtemperaturbereichs) und innerhalb des magnetischen Hochfeldes in der Nähe der Probe arbeitet. Sein elektronischer Teil besteht ausschließlich aus Festkörperelementen. Eine wichtige Funktion bei diesem Detektor übernimmt ein Feldeffekt-Transistor, der leistungslos gesteuert werden kann. Seine Überlegenheit, verglichen mit anderen Transistortypen, bzw. seine Besonderheit für den NMR-Detektor besteht in seinem großen Eingangswiderstand, der den Schwingkreis nur geringfügig bedämpft und in seiner Rausch-Charakteristik.

Mit einem - an Hand der gegebenen Dimensionen der Bauelemente - bei kleinstem Raumbedarf gebauten Hochfrequenzoszillator, wurden bei einer Frequenz von ca. 90 MHz NMR-Signale an metallischen Ionen in Lösung aufgenommen. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug hierbei etwa 50. Ausgehend von dieser hohen Empfindlichkeit wird an diesem Detektorsystem weiter gearbeitet, vor allem an seiner Stabilisierung, um es auch für NMR-Experimente an metallischen Proben einzusetzen.

4. Meßwerte und Auswertung

4.1 Meßwerte

4.1.1 Gemessen wurde die Knightshift der Isotope ^{95}Mo und ^{97}Mo in Mo-Metall bei $B_0 = 78,14148 \text{ kG}$ und $T = 295 \text{ K}$. Als Referenzsubstanz diente eine wässrige Lösung von K_2MoO_4 . Der Reinheitsgrad der Metallprobe (in Pulverform) der Firma MR (England) beträgt 99,95 %, derjenige der Referenzsubstanz 99,99 %.

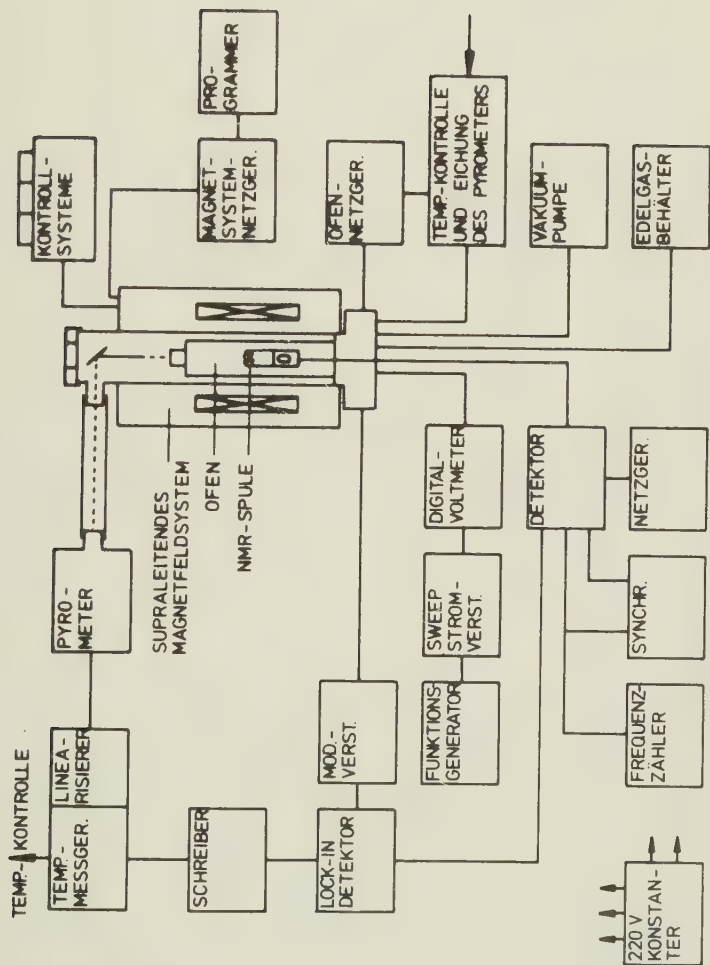


ABB. 13 BLOCKSCHALTBIID DES HOCHFELD-HOCHTEMPERATUR-NMR-SPEKTROMETERS

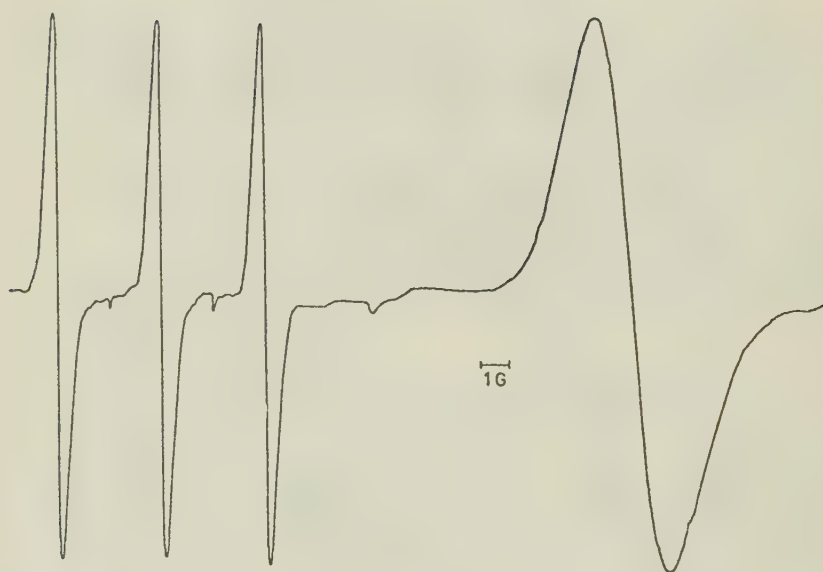


ABB. 14 NMR-SIGNAL VON ^{95}Mo BEI 800 K UND 80 kG

Innerhalb der Meßgenauigkeit wurde für beide Isotope die gleiche Knightshift gemessen. Tabelle 2 zeigt die Meßergebnisse.

Tabelle 2

Isotop	K/%	B_0 / kG	T/K	Referenz
^{95}Mo	$0,604 \pm 0,001$	$78,14148 \pm 0,00001$	295	K_2MoO_4
^{97}Mo				

Der Wert $K = 0,604\%$ unterscheidet sich von demjenigen Wert, der im National Bureau of Standards in Washington für ^{97}Mo bei 300 K, $K = 0,61(1)\%$ vorliegt [10] um 1 %. Die in dieser Arbeit vorgelegten Messungen sind genauer. Da dem NBS-Wert keine Hochfeldmessungen zugrunde liegen, deutet der Unterschied möglicherweise eine Feldabhängigkeit der Knightshift an.

4.1.2 Gemessen wurde die Temperaturabhängigkeit der Knightshift K des Isotops ^{95}Mo in Mo-Metall im Temperaturbereich zwischen 295 K und 1200 K bei fester Frequenz $\nu_0 = 21,80828(9)$ MHz und einem Feld $B_0 = 78,14... \text{ kG}$. Abb. 15 zeigt die Ergebnisse. Der maximale relative Streufehler für die Steigung der Funktion $K = K(T)$ beträgt $\pm 5\%$, er ist überwiegend durch die Temperaturmessung gegeben. Die Werte von K sind volumenkorrigiert. Da es für Mo-lybdän keine Meßwerte für $K = K(V)$ gibt, wurde zur Volumenkorrektur die Beziehung $\frac{V \partial K}{K \partial V} = 1,2$ [11] benutzt. Das Verhältnis der daraus resultierenden Steigungsänderung zur Steigung von $K = K(T)$ beträgt 4 %.

4.1.3 Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von Mo-lybdänmetall ist von mehreren Experimentatoren in einem ausgedehnten Temperaturbereich (1K - 1800K) gemessen worden [12]. Die maximale Abweichung dieser χ -Werte voneinander bei den verschiedenen Messungen beträgt in dem hier betrachteten Temperaturintervall (295K - 1200K) etwa 16 %. Für das vorliegende Problem ist es zweckmäßig, Kontrollmessungen der Suszeptibilität an der gleichen Probe durchzuführen, an der auch die Knightshift gemessen wurde. Die in dieser Arbeit benutzten Werte der Funktion $\chi = \chi(T)$ beruhen auf eigenen Messungen bis 700 K, die Werte bis 1200 K wurden durch lineare Extrapolation ermittelt. Dieser letzte Schritt wird wie folgt begründet. Die eigenen Meßwerte liegen auf einer Geraden und diese Gerade liegt zwischen zwei linearen Abschnitten der Meßkurven von Kohlhaas und Kriessman [12], die sich nur um 6 % voneinander unterscheiden. Abb. 16 zeigt die Funktion $\chi = \chi(T)$. Der maximale Streufehler für die Steigung beträgt $\pm 6,5\%$. Die

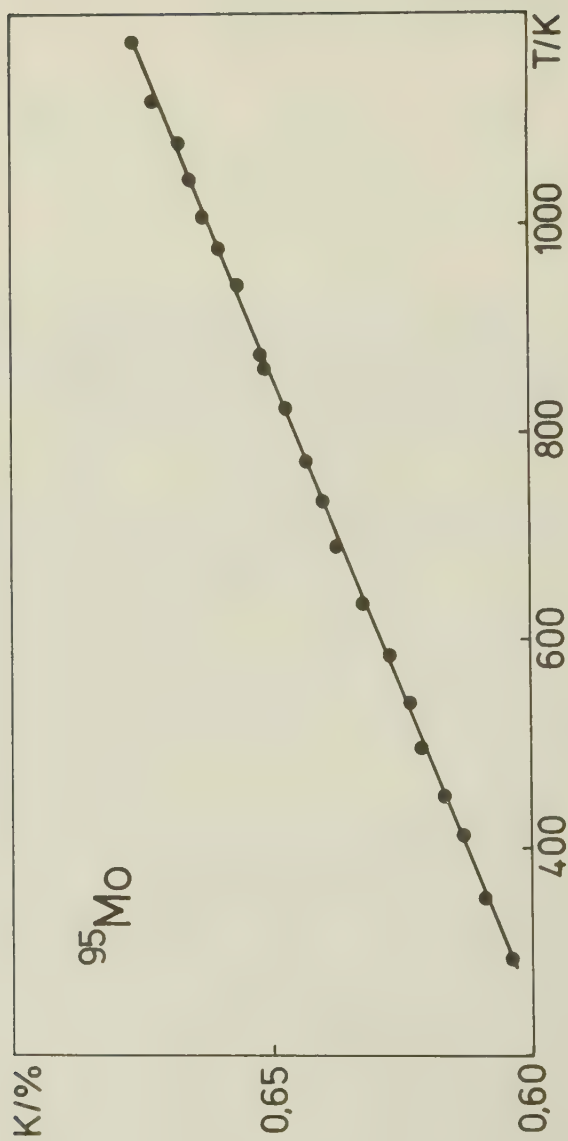


ABB. 15

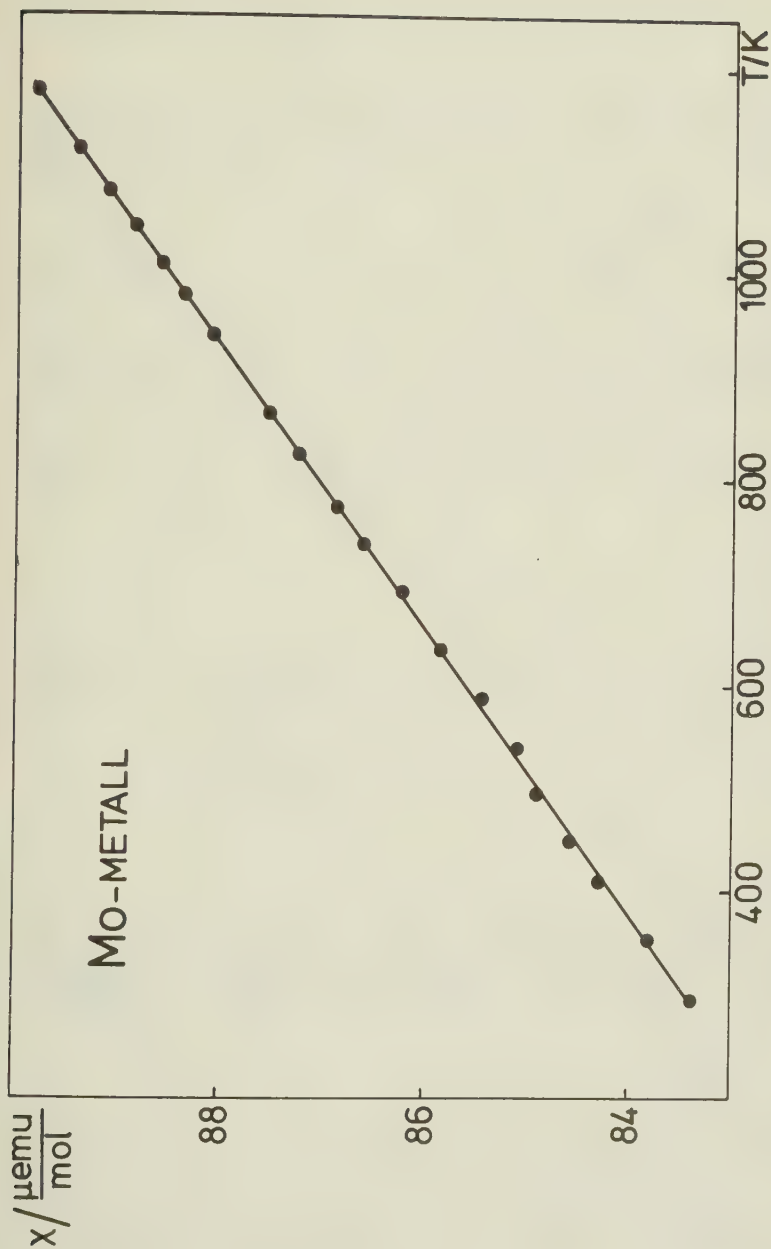


ABB. 16

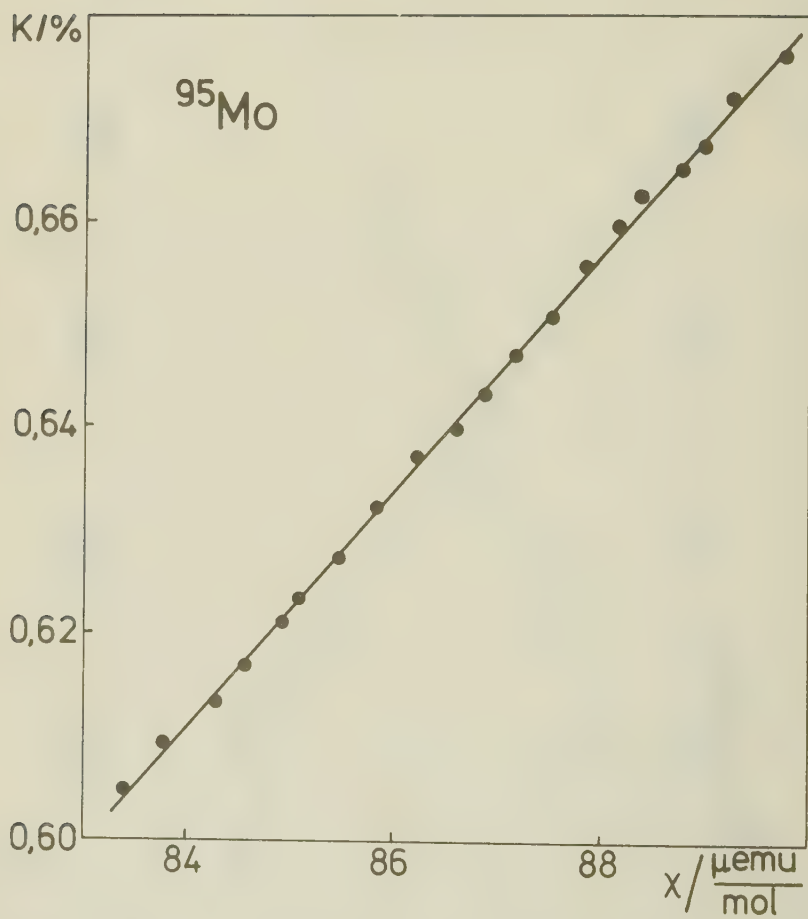


ABB. 17

χ -Werte sind volumenkorrigiert, hierzu wurde die Beziehung $\frac{V\partial\chi}{\chi\partial V} = 1,2$ [11] benutzt.

4.1.4 Die Kombination der Funktionen $K(T)$ und $\chi(T)$ mit T als Implizit-Parameter ergibt eine Gerade (Abb. 17). Die Steigung der Gerade ist positiv. Der maximale Streufehler beträgt $\pm 6\%$.

4.2 Auswertung

Die bei dieser Arbeit gemessenen Knightshift K , Suszeptibilität χ und ihre Temperaturabhängigkeiten, werden in Verbindung mit anderen, durch verschiedene Experimente ermittelten Größen, für die Durchführung einer Analyse von K und χ in ihren Bestandteilen eingesetzt. Es wird vorausgesetzt, daß sowohl χ als auch K in folgender Zerlegung geschrieben werden können:

$$\chi = \chi_s + \chi_d + \chi_{orb} + \chi_{dia,i} + \chi_{dia,e} \quad (4.1)$$

$$K = K_s + K_d + K_{orb} + K_{dia,i} + K_{dia,e} \quad (4.2)$$

mit χ_s : s-Spin-Suszeptibilität, χ_d : d-Spin-Suszeptibilität, χ_{orb} : Orbital-Suszeptibilität, $\chi_{dia,i}$: diamagnetische Ionen-core-Suszeptibilität, $\chi_{dia,e}$: Landau Suszeptibilität. Für die folgende Betrachtung werden $K_{dia,i}$ und $K_{dia,e}$ als vernachlässigbar klein angesehen. Die verbleibenden Anteile in (4.2) lassen sich wie folgt aufspalten:

$$K = A_s \chi_s + A_d \chi_d + A_{orb} \chi_{orb} \quad (4.3)$$

Die Faktoren A_s , A_d , A_{orb} sind den zugeordneten Hyperfeinfeldern proportional. Wird die Suszeptibilität nicht auf das Volumen, sondern auf die Teilchenmenge bezogen, so ist der Proportionalitätsfaktor eine universelle Konstante. Für die A-Faktoren gilt:

$$A_i = \frac{B_i^{hf}}{\mu_B N_L}$$

($i = s, d, orb$), μ_B ist das Bohrsche Magneton und N_L ist die Avogadro-Zahl. Relativistische Korrekturen für A_{orb} werden hier nicht berücksichtigt. Ein wichtiges Anliegen bei dieser Analyse ist es, neben der Bestimmung des Betrages der verschiedenen Anteile von χ und K , diejenigen herauszufinden,

die dominierend temperaturabhängig sind. Zur Durchführung dieser Separation wird die gemessene Temperaturabhängigkeit benutzt. Der in der Literatur übliche Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von χ und K für Übergangsmetalle, z.B. [13], hat die Form:

$$\chi(T) = \chi_s + \chi_d(T) + \chi_{orb} + \chi_{dia,i} + \chi_{dia,e} \quad (4.4)$$

$$K(T) = A_s \chi_s + A_d \chi_d(T) + A_{orb} \chi_{orb} \quad (4.5)$$

worin $\chi_d(T)$ die einzige temperaturabhängige Größe ist; außerdem wird angenommen, daß die d-Spin-Corepolarisation ein negatives Hyperfeinfeld erzeugt, also

$$A_d < 0 \quad . \quad (4.6)$$

Aus (4.4) folgt

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{d\chi_d}{dT} \quad (4.7)$$

und aus (4.5)

$$\frac{dK}{dT} = A_d \frac{d\chi_d}{dT} \quad . \quad (4.8)$$

Aus (4.6), (4.7) und (4.8) folgt

$$\frac{dK}{d\chi} = A_d < 0 \quad . \quad (4.9)$$

Die bei der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen Abb. 17 ergeben

$$\frac{dK}{d\chi} > 0 \quad ; \quad (4.10)$$

dieses Resultat steht in Widerspruch zu (4.9). Also ist der für Übergangsmetalle übliche Ansatz (4.4), (4.5) und (4.6) mit den experimentellen Ergebnissen für Molybdän im hier betrachteten Temperaturbereich nicht verträglich. Als Nächstes wird angenommen, daß in den Gleichungen (4.1) und (4.3) nur der χ_s -Anteil temperaturabhängig ist, also

$$\chi(T) = \chi_s(T) + \dots \quad (4.11)$$

$$K(T) = A_s \chi_s(T) + \dots \quad (4.12)$$

mit $A_s > 0$, hieraus folgt

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{d\chi_s}{dT} \quad (4.13)$$

$$\frac{dK}{dT} = A_s \frac{d\chi_s}{dT} \quad (4.14)$$

Aus (4.13) und (4.14) folgt

$$\frac{dK}{d\chi} = A_s \quad (4.15)$$

A_s wird aus den optischen hfs-Daten nach Murakawa [14] und der Berechnung von Narath und Alderman [15] übernommen. Vergleicht man dieses A_s mit dem A_s , das die vorliegende Messung ergibt, so findet man, daß das zweite 4,4 mal größer als das erste ist. Das heißt, eine um 4,4 mal kleinere χ_s -Änderung hätte die gemessene Knightshift-Änderung bewirken können (siehe dazu auch Diskussion Seite 35). Der Rest von etwa 80% der gemessenen χ -Änderung muß in anderen χ -Anteilen gesucht werden. Da die χ_{dia} -Anteile als temperaturunabhängig angesehen werden, ist der χ_{orb} -Anteil noch zu betrachten. Unter der Annahme, daß in den Gleichungen (4.1) und (4.3) nur der χ_{orb} -Anteil temperaturabhängig ist, kann man schreiben:

$$\chi(T) = \dots + \chi_{orb}(T) + \dots \quad (4.16)$$

$$K(T) = \dots + A_{orb}\chi_{orb}(T) + \dots \quad (4.17)$$

hieraus folgt

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{d\chi_{orb}}{dT} \quad (4.18)$$

$$\frac{dK}{dT} = A_{orb} \frac{d\chi_{orb}}{dT} \quad (4.19)$$

Aus (4.18) und (4.19) folgt

$$\frac{dK}{d\chi} = A_{orb} \quad (4.20)$$

Also kann man aus der Steigung des $K(T)$ über $\chi(T)$ -Diagramms den Vorfaktor A_{orb} bestimmen. χ_{orb} erhält man aus der Beziehung (4.1), indem man dort für χ den Wert aus der eigenen Messung und für χ_s, χ_d die Werte aus [14] und [15] einsetzt. Für $\chi_{dia,e}$ wird die Relation $\chi_{dia,e} = \frac{1}{3} \chi_s$ verwendet. Diese Relation ergibt sich zwar aus dem Modell der freien Elektronen, das für den vorliegenden Fall nicht gültig ist, aber der dadurch entstehende Fehler, bezogen auf die Gesamtsuszeptibilität, ist kleiner als $\pm 0,8\%$. Die diamagnetische Ionen-core-Suszeptibilität ist mit $\chi_{dia,i} = -20 \mu \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ eingesetzt [11], [15]. Aus $K_{orb} = A_{orb} \chi_{orb}$ wird dann K_{orb} bestimmt. Nun kann

man aus $K = K_s + K_d + K_{orb}$ mit dem Wert für K aus den eigenen Meßergebnissen und mit dem Wert von K_s aus [15], [16] K_d bestimmen. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse dieser Analyse bei 295 K für die Suszeptibilität, das Hyperfein-
feld und die Knightshift.

Tabelle 3

$\chi_s = 1,9 \mu \text{ emu/mol}$	$B_s^{hf} = 2,65 \text{ MG}$	$K_s = 0,09 \%$
$\chi_d = 23,4 \mu \text{ emu/mol}$	$B_d^{hf} = - 0,86 \text{ MG}$	$K_d = - 0,36 \%$
$\chi_{orb} = 78 \mu \text{ emu/mol}$	$B_{orb}^{hf} = 0,62 \text{ MG}$	$K_{orb} = 0,87 \%$

5. Diskussion

Bei der Auswertung wurde unter der Annahme, daß der Orbital-Anteil von χ dominierend temperaturabhängig ist, der Vorfaktor A_{orb} bestimmt. Mit Hilfe von A_{orb} wurde K_{orb} und danach K_d ermittelt.

Ignoriert man die bisherigen Betrachtungen und nimmt an, daß mehrere Anteile von χ temperaturabhängig sind, also

$$\chi(T) = \chi_s(T) + \chi_d(T) + \chi_{orb}(T)$$

mit

$$K(T) = A_s \chi_s(T) + A_d \chi_d(T) + A_{orb} \chi_{orb}(T) \quad , \quad A_d < 0, \quad A_s > 0, \quad A_{orb} > 0$$

so könnte eine solche komplizierte Temperaturabhängigkeit zur Folge haben, daß selbst bei einer Temperaturabhängigkeit von χ_d mit

$$\frac{d\chi_d}{dT} > \frac{d\chi_{orb}}{dT} \quad , \quad \frac{d\chi_s}{dT}$$

im ganzen Temperaturbereich die gemessenen positiven Steigungen $\frac{d\chi}{dT} > 0$ und $\frac{dK}{dT} > 0$ zu keinem Widerspruch führen. Denn eine kleine positive χ_s -Änderung kann eine relativ große Änderung der Knightshift verursachen, wenn A_s viel größer ist als $|A_d|$. Nach bisheriger Erfahrung und theoretischen Abschätzungen ist A_s wesentlich größer als $|A_d|$. An dieser Stelle soll bemerkt werden, daß von allgemeinem physikalischen Standpunkt her gesehen eine Zunahme der s-Elektron-Suszeptibilität mit steigender Temperatur unwahrscheinlich erscheint. Denn ein solcher Sachverhalt wäre mit der für s-Elektronen gut bewährten Freie-Elektronen-Näherung nicht zu vereinbaren (Stoner [18]).

Weiterhin könnte man, um die wichtigsten Ansätze und Möglichkeiten in die Diskussion einzubeziehen, annehmen, daß die Voraussetzung $A_d < 0$ nicht erfüllt ist. Wird das Corepolarisation-Hyperfeinfeld als positiv angenommen, so könnte der sonst übliche Literaturansatz

$$\chi(T) = \chi_s + \chi_d(T) + \chi_{orb} + \dots$$

$$K(T) = A_s \chi_s + A_d \chi_d(T) + A_{orb} \chi_{orb} + \dots$$

zur Interpretation des vorliegenden Falles als gültig angenommen werden. Die Vorstellung des negativen Corepolarisation-Hyperfeinfeldes ist aber in guter

Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen, bei denen eine negative Knight-shift vorliegt und diese mit steigender Suszeptibilität bei fallender Temperatur negativer wird. In solchen Fällen, wie z. B. bei Platin und Palladium, zeigen die Meßergebnisse zwingend, daß $A_d < 0$ ist. Für Molybdän ist die Vorstellung des negativen Corepolarisation-Hyperfeinfeldes in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen in Hartree-Fock Näherung [17].

Der Auswertungsansatz der vorliegenden Arbeit, demzufolge in Molybdän der Orbitalanteil dominierend temperaturabhängig ist, findet eine starke Unterstützung durch die theoretischen Arbeiten von Landau, Peierls, Kubo und Obata, deren Grundzüge im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit dargestellt sind sowie durch die Computerberechnungen der Temperaturabhängigkeit von χ nach Mori [4]. Den Vergleich zwischen den von Mori berechneten und den aus den eigenen Messungen entnommenen Größen zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Experiment	$\chi_{\text{orb}} = 78 \mu \text{ emu/mol}^*$	bei 295 K
Theorie	$\chi_{\text{orb}} = 60 \mu \text{ emu/mol}$	" "
Experiment	$\Delta\chi = 6 \mu \text{ emu/mol}$	zwischen 295 K - 1200 K
Theorie	$\Delta\chi_{\text{orb}} = 4 \mu \text{ emu/mol}$	" "

Der Spin-Anteil von χ ist für Molybdän nach Mori im Rahmen der Rechengenauigkeit nicht temperaturabhängig. Sein Betrag ist um den Faktor 2 größer als der von Narath und Alderman mit Hilfe von experimentellen Daten ermittelte Wert. Der Spin-Bahn-Mischbeitrag χ_{so} (siehe Theorie, Seite 7) ist nach den Berechnungen von Mori vernachlässigbar sowohl gegen den Orbital-Anteil als auch gegen den Spin-Anteil. Er ist temperaturabhängig, für seine Temperaturänderung $\Delta\chi_{\text{so}}$ im Intervall 295 K - 1200 K liefert die Berechnung etwa $2 \mu \text{ emu/mol}$. Eine Einbeziehung dieses Wertes in den Vergleich der Tabelle 4 verbessert die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten.

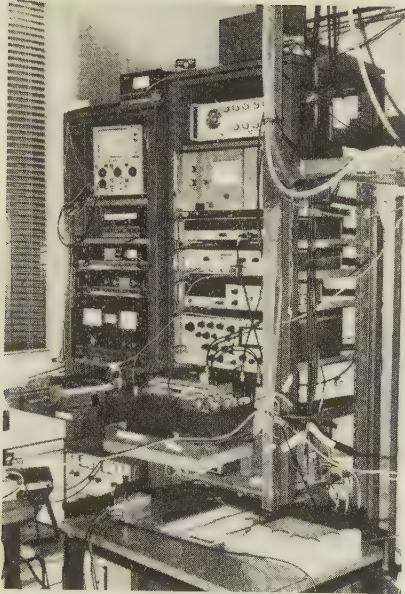
* Es sei hier noch erwähnt, daß der durch Anpassung an die experimentelle $\chi(T)$ -Kurve gewonnene Wert für χ_{orb} bei Kohlhaas und Wunsch [12] $82,5 \mu \text{ emu/mol}$ beträgt.

Eine Abschätzung der Hyperfeinfelder nach einer Rechenmethode, die der im theoretischen Teil dieser Arbeit dargestellten Methode formal ähnlich ist, zeigt, daß ein zu χ_{so} korrespondierender Knightshift-Anteil K_{so} existiert. Der Betrag von K_{so} ist hiernach vernachlässigbar gegen K_{orb} und K_d . Eine Berücksichtigung der Temperaturänderung von χ_{so} und K_{so} bei einer ergänzenden Auswertungsbilanz würde die Beträge von B_{orb}^{hf} und B_d^{hf} in Tabelle 3 vergrößern. Die Relevanz dieser Korrektur hängt wesentlich davon ab, welcher Wert für den Spin-Anteil der Suszeptibilität verwendet wird. Wegen der oben erwähnten Diskrepanz zwischen dem berechneten [4] und dem experimentellen Wert [15], [16] wird auf eine Korrektur verzichtet. Aus dem Vergleich der Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten Analyse mit den Resultaten der Computerberechnungen von Mori geht übereinstimmend hervor, daß der Betrag des orbital-Anteils von χ größer als die Beträge aller anderen Anteile ist und wie oben erwähnt seine Temperaturabhängigkeit dominiert.

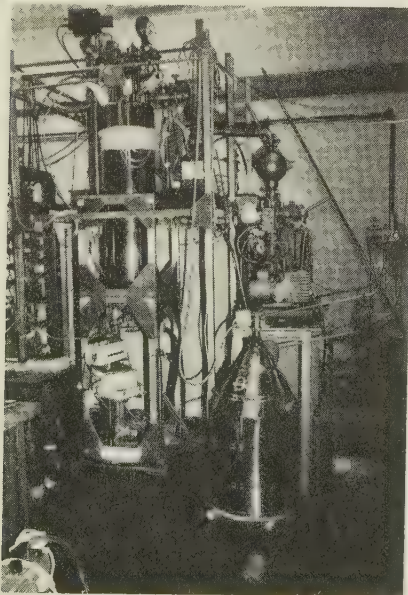
Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Atom- und Festkörperphysik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. S. Wilking für sein förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen. Die Arbeit wurde unterstützt durch Personal- und Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 161.

Literaturverzeichnis

- [1] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, Statistische Physik. Akademie Verlag Berlin 1971
R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids. Clarendon Press Oxford 1965
- [2] R. Kubo and Y. Obata, J. Phys. Soc. Japan 11, 547 (1956)
- [3] N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Dover Publications New York 1958
- [4] N. Mori, J. Phys. Soc. Japan 26, 926 (1969)
- [5] R. V. Pound, W. D. Knight, Rev. Sci. Instr. 21, 219 (1950)
- [6] J. Aslam and W. Weymann, Rev. Sci. Instr. 44, 71 (1973)
- [7] K. Horai, N. Horikawa, R. Kajikawa and F. Makino, Jap. J. Appl. Phys. 7, 619 (1968)
- [8] M. S. Adler, S. D. Senturia and C. R. Hewes, Rev. Sci. Instr. 42, 704 (1971)
- [9] R. J. Blume, Rev. Sci. Instr. 29, 574 (1958)
- [10] Persönl. Mitt. v. T. Kushida, Ford Motor Company, P.O. Box 2053 Dearborn, Michigan 48121 bzw. G. C. Carter, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234
- [11] T. L. Tam, M. O. Steinitz and E. Fawcett, J. Phys. F: Metal Phys. 2, L 129 (1972)
- [12] R. Kohlhaas und K. M. Wunsch, Z. angew. Physik 32, 158 (1971)
- [13] W. W. Warren and U. El-Hanany, Journal de Physique 35, C 4337 (1974)
- [14] K. Murakawa, Phys. Rev. 100, 1369 (1955)
- [15] A. Narath and D. W. Alderman, Phys. Rev. 143, 328 (1966)
- [16] D. C. Rorer, D. G. Onn and H. Meyer, Phys. Rev. 138, A 1661 (1965)
- [17] R. E. Watson and A. J. Freeman, Hyperfine Interactions. Academic Press New York/London 1967
- [18] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. (London) A 154, 656 (1936)



Elektronischer Teil
des Spektrometers



Supraleitendes
Hochfeld - Magnetsystem

Lebenslauf

Geboren am 23.9.1936 in Lagadia, Griechenland

Schulbesuch von 1941 - 1947 Grundschule
von 1947 - 1953 Gymnasium

Zwischenzeit 1953 - 1963 Berufsausübung, Militärdienst

Studium Ab 1963 Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Diplomvorprüfung am 22.2.1965. Diplom-Prüfung in Physik am 12.3.1970. Vom 1.1.1971 bis 31.6.1973 Assistent an der Freien Universität Berlin, Ab 1.7.73 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungs-
bereich 161 (DFG). Im Rahmen meiner Tätigkeit im SFB 161 wurde die vorliegende Dissertation durchgeführt.

